

Family list

1 family member for:

JP10158458

Derived from 1 application.

1 FLUORORUBBER COMPOSITION

Publication info: **JP10158458 A** - 1998-06-16

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FLUORORUBBER COMPOSITION

Patent number: JP10158458
Publication date: 1998-06-16
Inventor: TAJIMA TADASHI
Applicant: NIPPON ZEON CO
Classification:
- international: C08L27/12; C08L71/03
- european:
Application number: JP19960337730 19961204
Priority number(s): JP19960337730 19961204

Abstract not available for JP10158458

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158458

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C08L 27/12

C08L 71/03

(21)Application number : 08-337730

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 04.12.1996

(72)Inventor : TAJIMA TADASHI

(54) FLUORORUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluororubber composition not problematic in that the plasticizer volatilizes during post vulcanization or from a vulcanizate and capable of giving vulcanized rubber articles having a low hardness and reduced compression set by mixing a fluororubber with a vulcanizing agent and a liquid epichlorohydrin polymer.

SOLUTION: This composition comprises a fluororubber such as a vinylidene fluoride type fluororubber or a vinylidene fluoride/hexafluoropropylene fluororubber, a vulcanizing agent and a liquid epichlorohydrin polymer. The vulcanizing agent used is a polyamide, a polyol or an organic peroxide. The polyamine vulcanizing agent is exemplified by hexamethylenediamine carbamate, and the polyol vulcanizing agent is exemplified by bisphenol AF. The composition is desirably one containing 100 pts.wt. fluororubber and 3-150 pts.wt. liquid epichlorohydrin rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158458

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 L 27/12

71/03

識別記号

F I

C 0 8 L 27/12

71/03

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-337730

(22) 出願日

平成8年(1996)12月4日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 田島 忠

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポスト加硫時及び加硫製品の使用時においても可塑剤が揮発という問題もなく、低硬度で、かつ圧縮永久ひずみも小さい加硫フッ素ゴム製品の製造が可能なフッ素ゴム組成物を提を提供すること。

【解決手段】 フッ素ゴムに加硫剤及び液状エピクロリヒドリンゴムを配合してなることを特徴とするフッ素ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素ゴムに加硫剤及び液状エピクロリヒドリンゴムを配合してなることを特徴とするフッ素ゴム組成物。

【請求項2】 フッ素ゴム100重量部に対して液状エピクロリヒドリンゴムを3～150重量部配合する請求項1に記載のフッ素ゴム組成物。

【請求項3】 請求項1に記載のフッ素ゴム組成物を加硫してなる加硫フッ素ゴム物品。

【請求項4】 ゴム物品がOA機器用シール材またはロールである請求項3に記載の加硫フッ素ゴム物品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、可塑剤が多量に配合されたゴム組成物に関し、ポスト加硫時に可塑剤が揮発し、OA機器類を汚染する問題を解決し、低硬度で、かつ圧縮永久ひずみが小さい加硫物の製造を可能にし、各種OA機器類のシール材やロール等の製造に好適なフッ素ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素ゴムは高度な耐熱性及び耐薬品性を有する素材として、従来から燃料ホース、パッキング等のシール材、ダイアフラム等の自動車用部品やその他の分野で使用されてきた。近年は、OA機器類の高性能化に伴い、フッ素ゴムはその優れた耐熱性、電気絶縁性及び耐薬品性などを活かした低硬度（JIS A硬さで30～50程度）のロールや各種シール材等として使用されるようになってきた。

【0003】フッ素ゴムは、本来はJIS A硬さで70～80程度の加硫ゴム製品の製造に適したゴムであり、硬さを低下させるために種々の試みがなされているが、それぞれ解決すべき問題点がある。例えば、カーボンブラック等の配合量を減少させると、硬さはある程度減少するが、元々フッ素ゴムは硬いゴムであることから、硬さの減少には限界があり、また、補強効果が得られないことから力学的強度が低下する。

【0004】また、フッ素ゴムにDOP等の可塑剤を多量に添加する方法はコスト的に安価な方法であるが、ポスト加硫（二次加硫）時に可塑剤が揮発するだけでなく、加硫ゴム製品としての使用中にも経時的に可塑剤が揮発する問題がある。可塑剤に代えて液状フッ素ゴムやフッ化シリコンオイルを使用する方法は可塑剤が揮発する問題は解消するが、液状フッ素ゴム等は高価なため用途が限定され、汎用性がないという問題と、硬度を低くすることはできるが、硬度とは相反する特性である圧縮永久ひずみが大きくなるという問題がある。

【0005】上記以外の方法も検討されているが、硬度が低く、かつ圧縮永久ひずみも小さくしなければならないという低硬度加硫フッ素ゴムに要求される性能をいずれの方法も満足させるものではなく、改善が要望されてい

る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、ポスト加硫時及び加硫製品の使用時においても可塑剤が揮発するという問題がなく、低硬度で、かつ圧縮永久ひずみも小さい加硫ゴム製品の製造が可能なフッ素ゴム組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる本発明によれば、フッ素ゴムに加硫剤及び液状エピクロリヒドリン重合体を配合してなることを特徴とするフッ素ゴム組成物及びこの組成物を加硫してなる加硫フッ素ゴム物品が提供される。

【0008】**【発明の実施の形態】**

【0009】次に好ましい実施形態を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明で使用するフッ素ゴムは、従来公知のフッ素ゴムはいずれも使用することができ、特に限定されない。例えば、ビニリデンフルオライド（VDF）系フッ素ゴムが代表的なものであり、VDF-HFP（ヘキサフルオロプロピレン）系フッ素ゴム（AUSIMONT社製のTechnoflon、3M社製のHluorel、du Pont 社製のViton 等）、VDF-HFP-TFE（テトラフルオロエチレン）系フッ素ゴム（AUSIMONT社製のTechnoflon、3M社製のHluorel、du Pont 社製のViton、旭化成工業社製のミラフロン等）、VDF-PFE（ペンタフルオロエチレン）系フッ素ゴム（AUSIMONT社製のTechnoflon）、VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム（AUSIMONT社製のTechnoflon）等の二元～三元系フッ素ゴム；TFE-P（プロピレン）系フッ素ゴム（旭硝子社製のアプラス）；TFE-パーフルオロアルキルビニルエーテル系フッ素ゴム；フルオロシリコンゴム；フルオロ置換ホスファゼンゴム等が挙げられる。

【0010】本発明で使用するフッ素ゴムの加硫剤は、従来公知のフッ素ゴムの加硫剤はいずれも使用可能であり、特に限定されない。通常、加硫剤としてはポリアミン、ポリオールあるいは有機過酸化物が使用され、加硫フッ素ゴム物品に要求される特性を満足する加硫剤を選択して使用される。

【0011】ポリアミン加硫剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N、N'-ジシナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、4, 4'-ビス（アミノシクロヘキシル）メタンカルバメート等が挙げられる。ポリアミン加硫剤を用いる場合には、加硫効率を高めるとともに加硫反応中に発生する酸性物質を中和するために受酸剤の使用が必要であり、受酸剤としては酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウム、亜鉛華と二塩基性亜りん酸鉛の併用等が用いられる。ポリアミン加硫剤の使用量は、通常、フッ素ゴム100重量部に対し

て(以下も同様)0.5~5重量部程度、受酸剤の使用量は、通常、3~25重量部程度である。

【0012】ポリオール加硫剤としては、例えば、ビスフェノールAF、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-ジメチルメタン、p,p'-ジヒドロキシベンゼン等のポリヒドロキシ芳香族化合物等のフェノール性OH基を有する化合物が挙げられる。又、この加硫剤を使用する場合には、通常、加硫促進剤としてホスホニウム塩、第4級アンモニウム塩等が用いられる。尚、ポリアミン加硫剤と同様に受酸剤の使用が必要であり、受酸剤としては水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が使用される。通常、ポリオール加硫剤の使用量は0.5~5重量部程度、加硫促進剤の使用量は0.1~1重量部程度、受酸剤の使用量は、通常、3~25重量部程度である。

【0013】有機過酸化物加硫剤としては、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン等が挙げられる。又、この場合には、共加硫剤としてトリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能性化合物を用いることができる。通常、有機過酸化物加硫剤の使用量は、0.5~5重量部程度、共加硫剤の使用量は0.5~10重量部程度である。

【0014】以上に本発明で使用する加硫剤等について説明したが、加硫剤、受酸剤、加硫促進剤及び共加硫剤の種類や使用量は、本発明の組成物を使用して製造される加硫ゴム物品に要求される性能を満足するように決定することができ、本発明においてはこれらの種類や量は限定されるものではない。

【0015】本発明に用いられる液状エピクロルヒドリンゴムは、エピクロルヒドリンの単独重合体、またはエピクロルヒドリン30モル%以上とエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドの少なくとも一種70モル%以下及び/又は不飽和エポキシド15モル%以下からなる共重合体であって、トルエン溶液(濃度0.01g/ml)の35℃における還元粘度(η_{sp}/c)が0.01~0.5、好ましくは0.03

~0.3の低分子量重合体である。還元粘度が0.5を超えるものを用いた場合にはフッ素ゴムの硬さを低下させる効果は小さい。このような液状エピクロルヒドリンゴムは、例えば、塩化第二錫(IV)、有機アルミニウム/水の錯体、フッ化ホウ素・エーテル錯体等を触媒として公知の溶液重合法により製造することができるが、その製造方法はこれに限定されるものではない。

【0016】フッ素ゴムへの液状エピクロルヒドリンゴムの配合量は、加硫ゴム物品に要求される硬さによって異なるが、通常、フッ素ゴム100重量部に対して3~150重量部であり、3重量部未満では低硬度の加硫ゴム物品を得ることは困難であり、150重量部を超えると圧縮永久ひずみが大きくなり好ましくない。好ましくは5~100重量部である。

【0017】本発明のフッ素ゴム組成物は、上記の各成分をロール、バンバリー、ニーダー等の通常の混合機を用いて混練することによって得ることができる。混練に際しては、必要に応じて上記以外にも、カーボンブラック、シリカ等の補強剤、炭酸カルシウム等の充填剤、酸化防止剤、加工助剤等を適宜必要量配合することができる。

【0018】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下における部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0019】実施例1

フッ素ゴムとして二元系フッ素ゴム(AUSIMONT社製テクノフロンFOR 70BI及びNMLB)を、液状エピクロルヒドリンゴム(グッドリッチ社製HYDRINO)等と表1に記載の配合処方に従って6インチロールを用いて混練してゴム組成物を作製した。得られたゴム組成物を用いJIS K6301に従って硬さ測定用及び圧縮永久ひずみ測定用の試験片を作製した。加硫条件は、初めに180℃で10分間の一段目の加硫を行い、次に、150℃で24時間のポスト加硫(二次加硫)を順に行った。硬さはJIS K6301に従って測定器接触10秒後の値を、圧縮永久ひずみは、70℃で圧縮率25%で70時間の条件で測定した。また、ポスト加硫後の重量変化を測定した。以上の結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

| 配合処方 評価結果 | 比較例 | 実 施 例 | | 比 較 例 | |
|---------------------------------|------|-------|------|-------|-------|
| | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| テクノフロン FOR 70BI (1) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| テクノフロン NMLB (2) | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| テクノフロン M2 (3) | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| サーマックス MT (4) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| MgO # 150 (5) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 水酸化カルシウム (6) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 液状 CHR (7) | — | 10 | 20 | — | — |
| DBP (8) | — | — | — | 10 | 15 |
| <u>引張り試験 (加硫180℃×10分)</u> | | | | | |
| 引張り強さ (kg/cm ²) | 80 | 65 | 60 | 49 | 47 |
| 伸び (%) | 490 | 460 | 490 | 650 | 700 |
| 100%引張り応力 (kg/cm ²) | 10 | 9 | 8 | 5 | 3 |
| 硬さ (JIS A) | 53 | 45 | 40 | 38 | 34 |
| 圧縮永久ひずみ (%) | 25 | 21 | 22 | 30 | 33 |
| <u>引張り試験 (二次加硫150℃×24時間)</u> | | | | | |
| 引張り強さ (kg/cm ²) | 81 | 76 | 65 | 61 | 62 |
| 伸び (%) | 440 | 450 | 460 | 540 | 600 |
| 100%引張り応力 (kg/cm ²) | 11 | 10 | 9 | 9 | 8 |
| 硬さ (JIS A) | 53 | 46 | 41 | 48 | 47 |
| 重量変化 (%) | -0.1 | -1.2 | -1.3 | -10.0 | -15.0 |

【0021】 (注)

- (1) AUSIMONT社製フッ素ゴム
(2) AUSIMONT社製フッ素ゴム
(3) AUSIMONT社製加硫系 (ポリオール系)
(4) カーボンブラック：昭和キャボット社製
(5) 酸化マグネシウム：協和マグネシウム工業社製
(6) 近江化学社製
(7) 液状エピクロルヒドリン重合体：グッドリッチ社製 Hydrin 10
(8) ジブチルフタレート：大八化学社製

【0022】表1の結果から、本発明のフッ素ゴム組成物は (実施例1、2)、従来の可塑剤であるDBPを配合した比較例2、3と比較して、硬さが大幅に低下するものの、引張強さ等の力学的特性のバランスが良好である。また、いずれの実施例も、可塑剤を配合せずにカーボンブラックの配合量を減少させた比較例1と比べて

も、圧縮永久ひずみが改良されている。

【0023】さらに、実施例1、2では150℃×24時間の二次加硫後の硬さは、一次加硫後の硬さと実質的に差がなく、また、重量変化の値が小さいことから、液状エピクロルヒドリン重合体は揮発していないことが分かる。これに対して、可塑剤のDBPを配合した比較例2、3では、硬さの変化が大きく、DBPが揮発していることが分かる。

【0024】

【発明の効果】かくして、以上の本発明によれば、低硬度で、可塑剤が揮発することによって周辺機器を汚染することのない加硫フッ素ゴム製品の製造を可能とするフッ素ゴム組成物を提供することができる。本発明のフッ素ゴム組成物は、特にOA機器のシール材、ロール材等の製造に好適である。